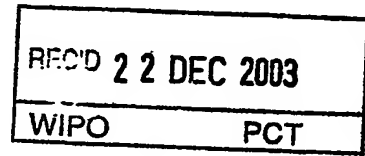


Rec'd PCT/PT 10 JUN 2005
Per/or 03/00169

10/538694



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
Ministério do Desenvolvimento, da Indústria e Comércio Exterior.
Instituto Nacional da Propriedade Industrial
Diretoria de Patentes

CÓPIA OFICIAL


PARA EFEITO DE REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

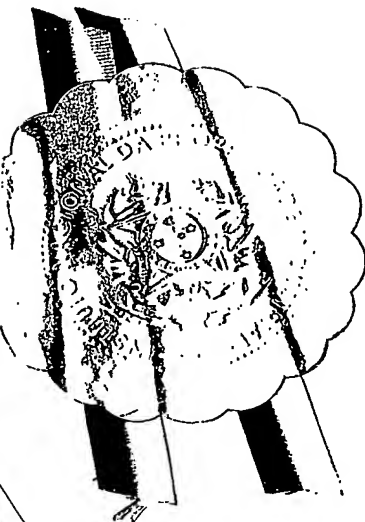
BEST AVAILABLE COPY

O documento anexo é a cópia fiel de um
Pedido de Patente de Invenção
Regularmente depositado no Instituto
Nacional da Propriedade Industrial, sob
Número PI 0205419-1 de 20/12/2002.

Rio de Janeiro, 08 de Dezembro de 2003.


GLÓRIA REGINA COSTA
Chefe do NUCAD
Mat. 00449119

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



20 JUL 1987 013335

P 102054-19

Protocolo

Número (21)

DEPÓSITO

Pedido de Patente ou de
Certificado de Adição



PI0205419-1

depósito

lata de depósito

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de uma patente na natureza e nas condições abaixo indicadas:

1. Depositante (71):

1.1 Nome: COPPE/UFRJ-COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

1.2 Qualificação: AUTARQUIA 1.3 CGC/CPF: 33663683005509

1.4 Endereço completo: CENTRO DE TECNOLOGIA, S/Nº BLOCO G- ILHA DO FUNDÃO - RIO DE JANEIRO-RJ

1.5 Telefone:

FAX:

☐ continua em folha anexa

2. Natureza:

☒ 2.1 Invenção

☐ 2.1.1. Certificado de Adição

☐ 2.2 Modelo de Utilidade

Escreva, obrigatoriamente e por extenso, a Natureza desejada: **PATENTE DE INVENÇÃO**

3. Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):
BARREIRA DE DIFUSÃO PARA HIDROGÊNIO EM AÇO

☒ continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão do pedido nº , de

5. Prioridade Interna - O depositante reivindica a seguinte prioridade:
Nº de depósito Data de Depósito (66)

6. Prioridade - o depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):

País ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito

☐ continua em folha anexa

7. Inventor (72):



Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)
(art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

7.1 Nome: PAULO EMÍLIO VALADÃO DE MIRANDA

7.2 Qualificação: **ENGENHEIRO**
 7.3 Endereço: **AV. AYRTON SENNA, 233/701 - BARRA DA TIJUCA - RIO DE JANEIRO - RJ**
 7.4 CEP: **22793000** 7.5 Telefone ☒ continua em folha anexa

8. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:

☐ em anexo

9. Declaração de divulgação anterior não prejudicial (Período de graça):
 (art. 12 da LPI e item 2 do Ato Normativo nº 127/97):

☐ em anexo

10. Procurador (74):

10.1 Nome **JOUBERT GONÇALVES DE CASTRO**

CPF/CGC: **444.397.687-68**

10.2 Endereço: **PRAIA DE ICARAÍ, 237/1301 B ICARAÍ - NITERÓI - RJ**

10.3 CEP: **24230003** 10.4 Telefone **21 2705 0418**

11. Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas):
 (Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

<input checked="" type="checkbox"/> 11.1 Guia de recolhimento	01 fls.	<input checked="" type="checkbox"/> 11.5 Relatório descritivo	09 fls.
<input checked="" type="checkbox"/> 11.2 Procuração	01 fls.	<input checked="" type="checkbox"/> 11.6 Reivindicações	02 fls.
<input type="checkbox"/> 11.3 Documentos de prioridade	fls.	<input checked="" type="checkbox"/> 11.7 Desenhos	03 fls.
<input checked="" type="checkbox"/> 11.4 Doc. de contrato de Trabalho	01 fls.	<input checked="" type="checkbox"/> 11.8 Resumo	01 fls.
<input type="checkbox"/> 11.9 Outros (especificar):			fls.
11.10 Total de folhas anexadas:			19 fls.

12. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras

Rio, 20/12/2009
 Local e Data

Assinatura e Carimbo
 Joubert Gonçalves de Castro
 A.P.I. 0563 / INPI

Continuação do quadro 03.

**Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do
Certificado de Adição (54)**

Barreira de Difusão para Hidrogênio em Aço Usando Processo de Nitretação Iônica por Plasma Pulsado.



Continuação do quadro 07

Inventores, Qualificação e Endereços (7.1) (7.2) (7.3)

Paulo Emílio Valadão de Miranda, brasileiro, CIC 369.078.807-25.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"Barreira de Difusão para Hidrogênio em Aço Usando Processo
de Nitretação Iônica por Plasma Pulsado"

CAMPO TECNICO

5 A presente invenção refere-se a um processo de nitretação iônica por plasma pulsado visando a formação de barreiras de difusão para o hidrogênio em aços, aqui exemplificado para o aço API 5L X-65, um aço de alta resistência mecânica e baixa liga.

10 TECNICAS ANTERIORES

Tradicionalmente, processos termoquímicos envolvendo a difusão do elemento não metálico nitrogênio nas superfícies de componentes de engenharia são realizados por transferência de massa usando os meios sólido, líquido ou 15 gasoso, com o objetivo principal de aumentar a dureza superficial.

Dentre os tipos convencionais, está a nitretação gasosa, onde o nitrogênio é introduzido na superfície do material pela dissociação da amônia nesta superfície, usando 20 temperaturas de 495 a 565 °C, e a nitretação líquida, que envolve banhos de sais fundidos de cianetos e cianatos em temperaturas que variam de 500 a 575 °C. O advento da nitretação usando o plasma como meio de transporte para o nitrogênio atingir a superfície do material, substituindo os 25 métodos tradicionais, trouxe muitas vantagens combinadas como, aumento da dureza, da resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão de materiais ferrosos e melhores propriedades magnéticas. Dentre as vantagens a nível de processo estão: o controle mais preciso da microestrutura e, conseqüentemente, 30 das propriedades desejadas para o material; a de redução do

consumo de energia em até 50% e do tempo de tratamento de 30 a 50%; a redução do consumo de gás; a eliminação da poluição ambiental e dos os riscos de explosões e contaminação por despejos tóxicos, tais como o cianeto; a realização em 5 temperaturas mais baixas, podendo-se utilizar ampla faixa de temperaturas a partir da temperatura ambiente até 400°C, preferencialmente em temperaturas de 300 a 400°C, diminuindo distorções estruturais e mudanças de fases. (08)

A nitretação iônica pode ser obtida por corrente 10 contínua ou pulsada com frequência variável. Basicamente a diferença entre o modo contínuo e o modo pulsado é a interrupção da tensão aplicada, que traz benefícios que tornam a nitretação por plasma pulsado mais vantajosa em relação ao processo contínuo, como redução da quantidade de 15 íons que atingem a superfície da amostra através da sua conversão em átomos neutros pela recombinação com elétrons na interrupção da descarga elétrica, aumentando a eficiência do processo e reduzindo a pulverização catódica da superfície do material.

20 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A inovação ora proposta descreve um processo de nitretação iônica por plasma pulsado, que consiste em guiar íons e espécies ativas de nitrogênio atômico e molecular até a superfície do material pela aplicação de uma diferença de 25 potencial entre dois eletrodos, interrompida periodicamente com uma frequência pré-determinada, onde o catodo é o próprio material (ou peça) a ser tratado, em uma câmara previamente evacuada na qual o gás nitrogênio ou uma mistura gasosa contendo este gás é introduzido. Aplica-se uma diferença de 30 potencial por determinado tempo, denominado tempo de descarga

(09)

5 t_d e interrompe-se por um tempo, denominado tempo de pós-
descarga t_{pd} , criando-se uma nuvem gasosa luminosa conhecida
como descarga luminosa ("glow discharge", em inglês), que
permite além da total cobertura do catodo, um aquecimento
10 suficiente da peça a ser nitretada, podendo não ser
necessário o uso de fonte externa de calor. A porcentagem do
pulso em que a tensão é aplicada é conhecida como tempo ativo
(t_a). Durante o tempo em que é aplicada a diferença de
potencial, produzem-se descargas elétricas, gerando-se um
15 plasma (gás ionizado). Nestas condições aparecem íons do gás
de trabalho, nitrogênio, os quais, devido à diferença de
potencial, são acelerados em direção ao catodo, isto é, a
peça a ser tratada.

15 Modificações superficiais são criadas no material,
podendo gerar duas camadas distintas: a camada branca ou
composta, constituída de nitretos de ferro, seguida pela zona
de difusão contendo nitrogênio em solução sólida na ferrita e
nitretos de ferro. Além das melhores propriedades
superficiais obtidas como aumento da dureza, da resistência à
corrosão e da resistência à fadiga, este trabalho propõe a
nitretação iônica por plasma pulsado como um processo para
reduzir a permeabilidade do hidrogênio no material.

25 Para tal, foi utilizado o aço API 5L X-65, cuja
composição química está discriminada na tabela 1, como um
modelo para exemplificar os efeitos da nitretação iônica por
plasma pulsado, especialmente aqueles relativos ao
hidrogênio.

Tabela 1 - Composição química do aço API 5L X-65 (% em peso).					
C	0,11	Si	0,29	Nb	0,032
Mn	1,05	Al	0,035	V	0,055

S	0,005	Ni	0,15	Ti	0,010
P	0,014	Cu	0,31	Ca	0,00747
Fe - remanescente					

As amostras foram nitretadas iônicamente por plasma pulsado em somente um dos lados.

A primeira etapa no processo de nitretação iônica por plasma pulsado consistiu no posicionamento da amostra (1), que é o próprio catodo, no interior da câmara de nitretação (2), cuja parede interna é o anodo (3), evacuada por uma bomba de vácuo (4) até que o medidor de pressão (5) acusasse uma pressão de, por exemplo, 30 mTorr ($3,99 \times 10^{-6}$ MPa). Através de uma entrada de gás (6) foi feita a introdução de uma mistura gasosa rica em nitrogênio, em percentuais que variam de $N_2 + 0\% - 50\% H_2$, sendo utilizada uma mistura gasosa preferencialmente na faixa de $N_2 + 0\% - 20\% H_2$ tendo sido escolhida uma pressão de trabalho de, por exemplo, cerca de 4 Torr ($5,33 \times 10^{-4}$ Mpa). A diferença de potencial (7) foi aplicada de maneira que a temperatura dentro da câmara estivesse, por exemplo, na faixa de 300 a 400°C, medida pelo termopar (8). Tempos de nitretação foram calculados a partir do somatório dos tempos em que o plasma esteve ativo, a fim de manter esse tempo total num valor fixo. Após o término da nitretação, as amostras foram resfriadas dentro da própria câmara de nitretação em atmosfera de N_2 . Na figura 1 está esquematizado o sistema de nitretação iônica por plasma pulsado utilizado.

Exemplos de condições usadas nas nitretações iônicas por plasma pulsado do aço API 5L-65:

- frequência de cerca de 100Hz; tempo ativo entre 40 e 80(%); tempo de nitretação em intervalo de 4 horas a 8

horas; tempo de descarga de cerca de 4,0 a 8,0ms; tempo pós-descarga de 2 a 6ms; diferença de potencial de 360 a 410V; e densidade de corrente na faixa de 3,0 a 5,0mA.cm⁻².

- frequência de cerca de 500 Hz; tempo ativo entre 50 e 80 (%); tempo de nitretação em intervalo de 3 horas a 6 horas; tempo de descarga de cerca de 1,0 a 2,0 ms; tempo pós-descarga de 0,2 a 1,0ms; diferença de potencial de 350 a 400V; e densidade de corrente na faixa de 3,0 a 5,0mA.cm⁻².

(11)

10 Técnicas Experimentais

A técnica de determinação da permeabilidade do hidrogênio em materiais metálicos utilizada foi o método eletroquímico duplo-potenciostático. Porém, antes foi necessária uma etapa prévia à permeação, o teste de polarização potenciodinâmica, cuja finalidade foi a definição do potencial ou corrente catódicos, usados para a geração de hidrogênio, a serem utilizados no teste de permeação.

O teste de polarização potenciodinâmica consistiu na aplicação de uma rampa de tensão com taxa de variação de, por exemplo, 600 mV.h⁻¹ entre o eletrodo de trabalho que foi própria amostra a ser analisada e o contraeletrodo de platina, deslocando-o a partir do potencial de abandono (potencial constante em circuito aberto medido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência de calomelano saturado para valores positivos, anódicos, ou negativos, catódicos, dependendo da análise a ser feita), sendo registrada a corrente resultante. Durante o ensaio, foi utilizado um eletrólito conveniente, por exemplo, uma solução de NaOH 0,1 N, a qual foi borbulhada com gás nitrogênio. As reações eletroquímicas que podem ocorrer durante a aplicação

do potencial na faixa de -2V a 2V são respectivamente, reação de redução, onde a amostra é reduzida pelo ganho de elétrons (polarização catódica) e reação de oxidação, onde a amostra é oxidada pela perda de elétrons (polarização anódica).

5 Os parâmetros de permeação de hidrogênio foram determinados por testes eletroquímicos de permeação com carregamento catódico usando interface eletroquímica programável, que permitiu o controle dos parâmetros e a aquisição de dados por meio de microcomputador e célula
10 eletroquímica de dois compartimentos, sendo um lado para gerar hidrogênio e outro para a sua detecção. Com esse sistema foram medidas e aplicadas correntes e potenciais com resolução de 1nA e 0,1mV, respectivamente. A temperatura foi controlada termostaticamente e medida com transistores de
15 silício, com resolução de 0,01°C, garantindo-se variações inferiores a $\pm 0,1^\circ\text{C}$ durante o teste.

Para as amostras nitretadas, os testes foram feitos em duas orientações: com geração de hidrogênio na face nitretada e detecção na face não tratada, e geração na face
20 não tratada e detecção na face nitretada. Também foram realizados testes de permeação em amostras não-tratadas, a fim de obter os parâmetros de permeação do substrato. Todos os testes eletroquímicos de permeação do hidrogênio realizados a fim de exemplificar o papel de barreira de
25 difusão da camada nitretada foram conduzidos à temperatura de 50°C.

Resultados

Com os resultados obtidos da permeação de hidrogênio foram traçadas curvas de parâmetro de permeação
30 versus tempo. O parâmetro de permeação é igual ao produto do

fluxo de hidrogênio em cada tempo pela espessura da amostra. O parâmetro de permeação do hidrogênio no material nitretado iônicamente por plasma pulsado foi obtida quando a geração de hidrogênio foi feita na camada nitretada e a detecção no substrato (P_{ns}) e quando a geração foi feita no substrato e a detecção de hidrogênio na camada nitretada (P_{sn}). Nas Figuras 2 e 3 estão exemplificadas duas condições de nitretação iônica por plasma pulsado específicas: nitretação iônica por plasma pulsado nas frequências de 100Hz e 500Hz com tempos ativos de 60% e 50%, respectivamente.

Figura 2 representa as curvas de permeação de hidrogênio para o aço do substrato P_s e para o aço nitretado por plasma pulsado (P_{ns} , P_{sn}) com frequência de 100Hz e tempo ativo igual a 60%.

A Figura 3 representa as curvas de permeação de hidrogênio para o aço do substrato P_s , aço nitretado por plasma pulsado (P_{ns} , P_{sn}) com frequência de 500 Hz e tempo ativo igual a 50%.

A Tabela 2 relaciona os parâmetros de permeação do hidrogênio para o aço API 5L X-65 substrato como recebido e deste nitretado por plasma pulsado nas frequências de 100Hz e de 500 Hz com tempos ativos de 60% e 50%, respectivamente.

Tabela 2 – Parâmetros de Permeação do Hidrogênio para o aço API 5L X-65 substrato e nitretado por plasma pulsado nas frequências de 100 Hz e 500Hz.					
Material	frequência	tempo ativo (%)	Difusibilidade ($m^2.s^{-1}$)	Solubilidade ($molH.m^{-3}$)	Permeabilidade P_{∞} ($molH.m^{-1}.s^{-1}$)
Aço do substrato	—	—	$2,47 \times 10^{-10}$	0,81	$P_{\infty} = 2,10 \times 10^{-10}$

Aço Nitretado Iônicamente por Plasma	100 Hz	60	$1,44 \times 10^{-12}$	—	$P_{cons} = 5,20 \times 10^{-11}$ $P_{consn} = 1,17 \times 10^{-12}$
	500 Hz	50	$2,16 \times 10^{-12}$		$P_{cons} = 5,29 \times 10^{-13}$ $P_{consn} = 1,75 \times 10^{-12}$

P_{∞} = permeabilidade do hidrogênio no material, igual ao produto do fluxo no estado estacionário (patamar superior da curva de permeação) pela espessura da amostra. Representa o valor máximo atingido pelo parâmetro de permeação em cada caso.

P_{cons} = permeabilidade do hidrogênio no material quando é feita geração de hidrogênio na camada nitretada e detecção de hidrogênio no substrato durante o teste de permeação eletroquímica.

P_{consn} = permeabilidade do hidrogênio no material quando é feita geração de hidrogênio no substrato e detecção de hidrogênio na camada nitretada durante o teste de permeação eletroquímica.

Através das curvas e dos parâmetros de permeação do hidrogênio para o aço do substrato (P_s) e para o aço nitretado por plasma pulsado (P_{ns} e P_{sn}), verificou-se que a permeabilidade do hidrogênio no aço nitretado por plasma pulsado é centenas de vezes menor do que a verificada para o aço do substrato. Sendo assim, a nitretação por plasma pulsado consistiu em um método adequado para criar barreira de difusão para o hidrogênio em aço. A diminuição da permeabilidade do hidrogênio no material é importante para

limitar a sua contaminação com hidrogênio, reduzindo desta forma, riscos de fragilização por hidrogênio. A contaminação do aço com hidrogênio em ambiente de serviço é facilitada por ser esse elemento químico de diâmetro muito pequeno e de fácil mobilidade através da estrutura do material por difusão no estado sólido. Atuando de maneira maléfica, altera as propriedades mecânico-metalúrgicas do material por ele contaminado, como redução da ductilidade e da tensão de fratura. Esta contaminação pode ocorrer em diversas situações que envolvam reações que liberem hidrogênio na superfície do metal, como também em ambientes com atmosferas ricas em hidrogênio, como em componentes de indústrias petroquímicas, químicas e nucleares ou no decorrer de processos de fabricação e tratamentos termoquímicos, assim como na corrosão dos aços.

(12)

REIVINDICAÇÕES

1- Processo de Nitretação Iônica por Plasma Pulsado caracterizado pelo posicionamento da amostra (1), que é o próprio catodo, no interior da câmara de nitretação (2), cuja
5 parede interna é o anodo (3), evacuada por uma bomba de vácuo (4) até que o medidor de pressão (5) acuse uma pressão de, por exemplo, igual a 30 mTorr ($3,99 \times 10^{-6}$ Mpa) e que, através de uma entrada de gás (6) é feita a introdução de uma mistura gasosa rica em nitrogênio, em percentuais que variam de
10 $N_2 + 0\% - 50\% H_2$, sendo escolhida uma pressão de trabalho, de, por exemplo, cerca de 4 Torr ($5,33 \times 10^{-4}$ Mpa), sendo que a diferença de potencial (7) é aplicada, correspondendo a temperaturas de até 400 °C medida pelo termopar (8), com os tempos de nitretação calculados a partir do somatório dos
15 tempos em que o plasma esteve ativo, a fim de manter esse tempo total num valor fixo, sendo que, após o término da nitretação, as amostras são resfriadas dentro da própria câmara de nitretação em atmosfera de N_2 .

20 2- "Processo de Nitretação Iônica por Plasma Pulsado" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser um método de obtenção de barreira de difusão para o hidrogênio.

25 3- "Processo de Nitretação Iônica por Plasma Pulsado" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser realizado em aço em ampla faixa de temperaturas a partir da temperatura ambiente até cerca de 400°C, preferencialmente em temperaturas entre 300 e 400 °C.

30 4- "Processo de Nitretação Iônica por Plasma Pulsado" de acordo com a reivindicação 1, utilizando uma mistura gasosa preferencialmente para o exemplo mostrado na

(16)

faixa de $N_2+0\%-20\%H_2$.

5 5- "Processo de Nitretação Iônica por Plasma Pulsado" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por serem os tempos de nitretação calculados, a partir do somatório dos tempos em que o plasma esteve ativo, a fim de manter esse tempo total num valor fixo.

10 6- "Processo de Nitretação Iônica por Plasma Pulsado" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser a permeabilidade do hidrogênio no aço nitretado ionicamente por plasma pulsado, centenas de vezes menor do que a permeabilidade do hidrogênio no aço do substrato.



FIGURAS

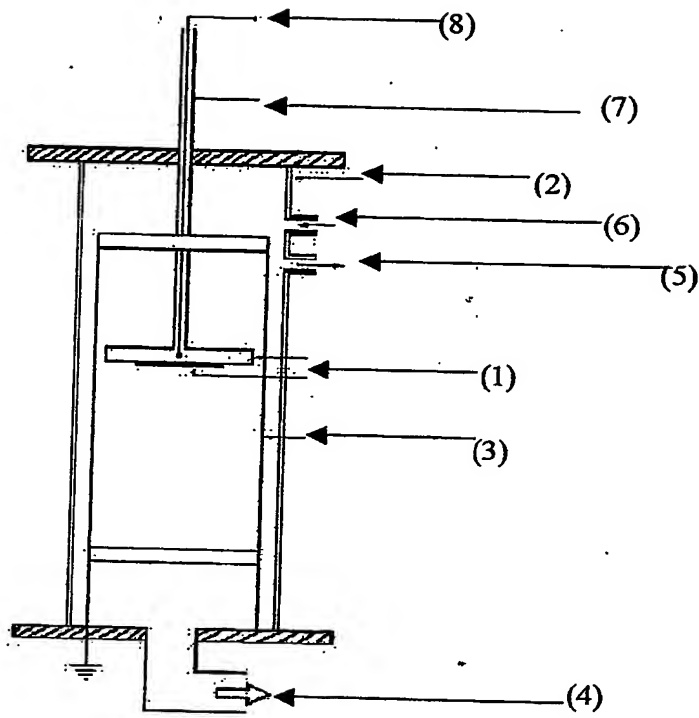


Figura 1

18)

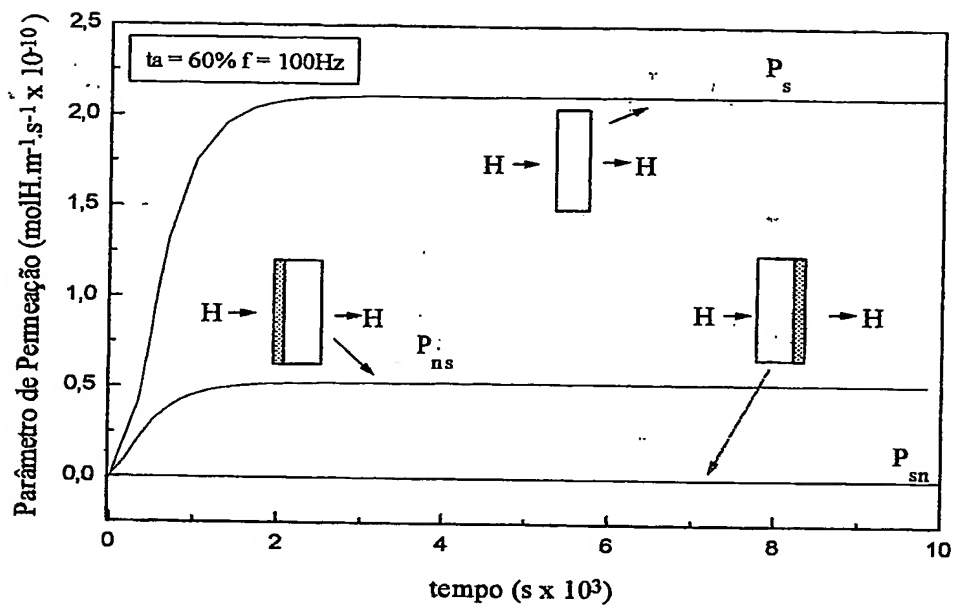


Figura 2

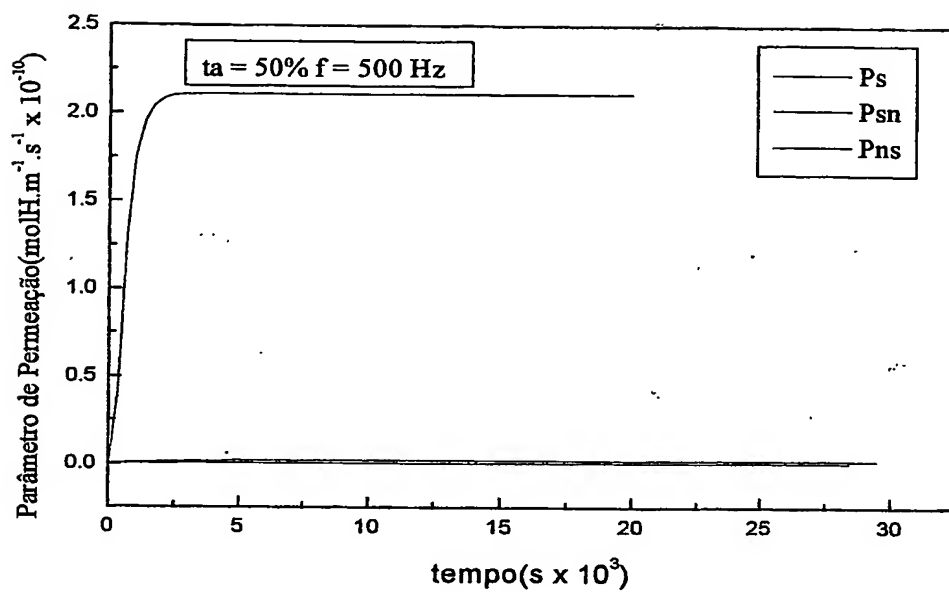


Figura 3

20

RESUMO

Patente de Invenção para "Barreira de Difusão para Hidrogênio em Aço Usando Processo de Nitretação Iônica por Plasma Pulsado".

5 A presente invenção refere-se a um processo de nitretação iônica por plasma pulsado visando a formação de barreira de difusão para o hidrogênio em aços, aqui exemplificado para o aço API 5L X-65, um aço de alta resistência mecânica e baixa liga. A nitretação iônica por
10 plasma pulsado consistiu em guiar íons e espécies ativas de nitrogênio atômico e molecular até a superfície do material, pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, interrompida periodicamente com uma frequência pré-determinada, onde o catodo é o próprio material (ou peça)
15 a ser tratado, em uma câmara previamente evacuada na qual o gás nitrogênio ou uma mistura gasosa contendo este gás é introduzida.

(21)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.